

19. 2. 2004

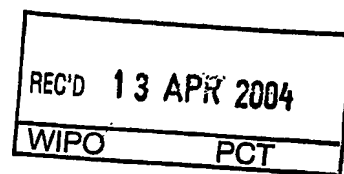
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 2月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-040853
[ST. 10/C]: [JP 2003-040853]



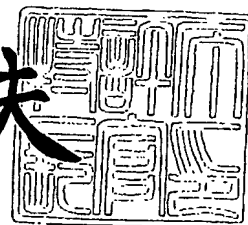
出 願 人
Applicant(s): 三井・デュポンフロロケミカル株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3024469

【書類名】 特許願

【整理番号】 200302038

【提出日】 平成15年 2月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市向田町 5 - 3 4

【氏名】 李 庭昌

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市港南町 5 - 3 3

【氏名】 鈴木 宣幸

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市幸町 1 1 - 4 3

【氏名】 近藤 彰作

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県清水市港南町 5 - 3 3

【氏名】 佐藤 元

【特許出願人】

【識別番号】 000174851

【氏名又は名称】 三井・デュポンフロロケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100063141

【弁理士】

【氏名又は名称】 深浦 秀夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素樹脂複合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とを混合して熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得る工程（I）と、得られた該粉末混合組成物を溶融混合押出し機を用いて溶融混合することにより、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中にせん断応力で更に均一に分散・層剥離させる工程（II）により得られるものである、ことを特徴とする熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 2】 熱溶融性フッ素樹脂微粉が、重合で得られる熱溶融性フッ素樹脂水性分散液に電解性物質を加え、機械的攪拌下に熱溶融性フッ素樹脂を凝集させた後、水性媒体と分離し乾燥することにより得られる平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の凝集粉末である、請求項 1 記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 3】 熱溶融性フッ素樹脂微粉が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ビニリデンフルオライド及びビニルフルオライドから選ばれるモノマーの重合体又は共重合体、あるいはこれらモノマーとエチレン或いはプロピレンとの共重合体である、請求項 1 又は 2 記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 4】 熱溶融性フッ素樹脂微粉が、官能基含有熱溶融性フッ素樹脂を含む、請求項 1～3 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 5】 層状或いは鱗片状化合物が、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下であって、粘土鉱物、マイカ及びグラファイトから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～4 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 6】 層状或いは鱗片状化合物が、有機化処理された層状或いは鱗片状化合物である、請求項 1～5 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 7】 窒素ガス透過度が、層状或いは鱗片状化合物を含まない熱溶融性フッ素樹脂の窒素ガス透過度の 0.65 倍以下である、請求項 1～6 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 8】 熱伝導度が、層状或いは鱗片状化合物を含まない熱溶融性フッ素樹脂の 2 倍以上である、請求項 1～7 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【請求項 9】 熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とが、混合工程（I）において、ブレード周速度 50 m/秒以上の高速回転混合機で混合されたものである、請求項 1～8 のいずれかに記載の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱伝導度或いはガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物に関する。

【0002】

更に詳しくは、本発明は、フッ素樹脂微粉と、鱗片状グラファイト或いは有機オニウムイオンなどで有機化した層状化合物とを予め高速回転混合機で混合して熱溶融性フッ素樹脂微粉中に層状或いは鱗片状化合物を均一に分散させた後、溶融混合押出し機で溶融混合し、せん断応力により層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中に更に分散・層剥離させることにより得られるものであることを特徴とする、熱伝導度、ガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】

熱溶融性フッ素樹脂であるテトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）などは、優れた耐熱性、耐薬品性、非粘着性などを有しているため、半導体製造装置における薬液供給ラインの保持治具やチューブ用材として使われている。しかし、薬液透過による周辺機器の汚染、環境汚染等の問題のため定期的にチューブを交換する必要がある。そのため、より透過度の低い材料が要求

されている。また、酸、アルカリ槽の熱交換チューブとして使用された場合には、熱伝導度が低いため、より熱伝導度が高い材料が要求されている。

【0004】

このような問題を解決するために、様々な分野において、より高い性能を有する樹脂組成物が必要とされており、樹脂に充填剤を分散させることで機械的強度、薬液或いはガス透過性、熱伝導度などを改善することが行われている。特に、高分子材料に層状化合物を分散・層剥離させることにより機械的特性並びに薬液或いはガス透過性を向上させる手法又は炭素化合物などを高分子材料に分散させて熱伝導度を向上させる試みが多くなされている。

【0005】

例えば、特開 2000-190431 号公報には、鱗片状充填剤とフッ素樹脂を溶融混合して積層化することでガスや薬液の透過度を低くした多層積層体が記載されている。

【0006】

また、特開平 2-10226 号公報には、充填剤として層状粘土鉱物を用い、この層状粘土鉱物を有機化し、この層状化合物の層間距離が開いたところにモノマーを挿入し、その後、前記モノマーを重合させた際の重合エネルギーを利用して、層状化合物をナノレベルに分散させる方法が記載されている。しかしながら、上記重合方法においては、充填剤が効率よく分散されるものの重合設備が必要で、生産コストが高くなり経済的とは言えない。更に、上記層状粘土鉱物の層間に挿入されるモノマーは安定して層間内に存在しているものではないため、気体のモノマーは好ましくなく、液体のモノマーに限られる。

【0007】

このような重合方法における問題を改善する方法として、特開平 7-47644、特開平 7-70357 号公報のように、予め層状粘土鉱物を有機カチオンで有機化しておき、更に粘土鉱物を有機溶媒で無限膨潤させて、これを樹脂融液と接触させ、樹脂中に直接層状粘土鉱物をナノレベルに分散される方法が記載されている。しかしながら、これらの方法においては層間化合物を膨潤させるために

多量の有機溶剤を使用せざるを得ないが、フッ素樹脂は有機溶媒との相溶性が極めて悪いという問題がある。また、上記有機溶剤により無限膨潤化した層間化合物においても、熔融樹脂との接触工程においてフッ素樹脂の押出し温度で有機溶媒が一部揮発するため、上記層間化合物が無限膨潤状態から膨潤状態へと元に戻ってしまうという問題がある。

【0008】

更に、このような有機溶媒を用いた層間化合物における問題を改善するため、例えば、有機化した層状粘土鉱物と樹脂ペレットとを直接押出し機でせん断応力により熔融混合して有機化した層状粘土鉱物を樹脂マトリックス中に分散させる方法があり、押出し機の種類（単軸、2軸）や2軸押出し機の混合方法（co-rotating, counter-rotating, intermeshing, non-intermeshing）などを変えて層状化合物を分散させた複合混合物の物性が報告されている。しかし、non-intermeshing 式の2軸押出し機で熔融混合することにより若干有機化し層間距離が広がった層状粘土鉱物を分散させた複合混合物には、機械的物性の大きな改善は見られなかった（Plastic Engineering, P 56, 2001）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明者らは、通常、層状化合物を構成する単位結晶層が層状に積み重なった形で存在する層状化合物をできるだけ均一に分散させること、分散させた層状化合物の層の一部を更に剥離させて（以下層剥離と言うことがある）、熱溶解性フッ素樹脂中に存在する層状化合物層の重量%は同じであっても層状化合物層の数を増やすことで熱溶解性フッ素樹脂複合体の熱伝導度、ガス・薬液バリアー性などの改善が可能であることに着目し、熱伝導度或いはガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶解性フッ素樹脂複合体組成物を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、熱溶解性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とを混合して熱溶解性フッ素樹脂粉末混合組成物を得る工程（I）と、得られた該粉末混合組成物を熔融混合押出し機を用いて熔融混合することにより、層状或いは鱗片

状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中にせん断応力で更に均一に分散・層剥離させる工程 (I I) によって、目的とする熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得ることができる。

【0011】

即ち、本発明によれば、熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とを予め高速回転混合機で混合し、熱溶融性フッ素樹脂微粉中に層状或いは鱗片状化合物が均一に分散した熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得た後、得られた該粉末混合組成物を溶融混合押出し機を用いて溶融混合することにより、せん断応力で層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中に更に均一に分散・層剥離させた熱伝導度、ガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物が提供される。

【0012】

本発明によれば、また、熱溶融性フッ素樹脂微粉と、有機オニウムイオンなどで有機化した層状化合物或いは鱗片状グラファイトとを予め高速回転混合機で混合し、熱溶融性フッ素樹脂微粉中に層状或いは鱗片状化合物が均一に分散した熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得た後、得られた該粉末混合組成物を溶融混合押出し機を用いて溶融混合することにより、せん断応力で層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中に更に均一に分散・層剥離させた熱伝導度、ガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物が提供される。

【0013】

本発明の熱溶融性フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (以下、PFAという)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (以下、FEPという)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (以下、EPEという)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体 (以下、ETFEという)、ポリビニリデンフルオライド (以下、PVDFという)、ポリクロロトリフルオロエチレン (以下、PCTFEという)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体 (以下、ECTFEという) などを挙げることができる。好ましくは、テトラフルオロエチレン・パーフル

オロ（アルキルビニルエーテル）共重合体のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のアルキル基が炭素数1～5、より好ましくは1～3のものである。

【0014】

これらの熱溶融性フッ素樹脂は、溶融粘度或いは分子量についての制限は特にないが、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂に混合することにより混合物の溶融粘度が高くなるため、射出成形を目的とする場合は、熱溶融性フッ素樹脂の溶融粘度がメルトインデックスで10g/10分～40g/10分であることが好ましい。

【0015】

本発明の熱溶融性フッ素樹脂微粉は、平均粒径0.2 μm の熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を水中に約1～75重量%含む乳化重合により得られる熱溶融性フッ素樹脂水性分散液に、電解性物質を加え機械的攪拌下に熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させた後、水性媒体と分離し、必要に応じ水洗し乾燥させることにより得られる熱溶融性フッ素樹脂微粒子の凝集粉末であって、その平均粒径は10 μm 以下、好ましくは7 μm 以下、更に好ましくは5 μm 以下である。

【0016】

熱溶融性フッ素樹脂水性分散液中の熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させる目的で使用される電解性物質としては、例えばHCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄、Na₂SO₄、MgCl₂、CaCl₂、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸アンモニウムなどのような水溶性の無機又は有機の化合物などを例示することができる。好ましくは、熱溶融性フッ素樹脂微粒子を凝集させた後、水性媒体と分離し乾燥させる乾燥工程で揮発可能な化合物、例えばHCl、HNO₃などである。

【0017】

これらの電解性物質は、熱溶融性フッ素樹脂の重量に対し1～15重量%、特に1.5～10重量%であることが好ましく、水溶液の形で熱溶融性フッ素樹脂水性分散液に添加するのが好ましい。電解性物質の重量が1重量%未満の場合には、熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させるのに長時間を要するた

め生産性が低下し好ましくない。電解性物質の重量が15重量%を越えても、熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させるのに影響はないが、経済的でなく、洗浄工程に時間を要するため好ましくない。

【0018】

熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させる装置は、特に限定されるものではないが、周速度で約4m/秒以上を維持できる攪拌手段、例えばプロペラ翼、タービン翼、パドル翼、かい型翼、馬蹄形型翼、螺旋翼などと、排水手段を備えた装置であることが好ましい。

【0019】

このような装置中に熱溶融性フッ素樹脂水性分散液と電解質を所定量加え攪拌することにより、熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子が凝集して凝集粒子となり、水性媒体から分離して浮上、浮揚する。この際、攪拌速度を約4m/秒以上に維持することが好ましい。攪拌速度が4m/秒未満の場合には、熱溶融性フッ素樹脂のコロイド状微粒子を凝集させるのに長時間を要するのに加え、熱溶融性フッ素樹脂の凝集粒子から水性媒体が排出され難くなるため好ましくない。攪拌は凝集粒子が水性媒体から分離するまで行われる。

【0020】

このようにして得られた熱溶融性フッ素樹脂凝集粒子は、必要に応じて水洗された後、熱溶融性フッ素樹脂の融点以下の温度で乾燥され、熱溶融性フッ素樹脂微粉となる。該フッ素樹脂微粉は内部の粒子間凝集力が小さいため、回転混合機の高速で回転するブレードにより解砕・粉碎するのに適している。

【0021】

本発明における層状或いは鱗片状化合物としては、単位結晶層が互いに積み重なった層状構造を有するものであって、その粒径が10 μ m以下であるものが好ましい。例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、パーミキュライトなどのスメクタイト系粘土鉱物、磷酸ジルコニウム、磷酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型四珪素フッ素マイカ等のマイカ、グラファイトなどから選ばれる少なくとも1種である。マイカ及びグラファイトは、天然のものであっても合成されたものであっても良い。

【0022】

また、これら層状或いは鱗片状化合物は、それらの層間の無機イオンに代えてイオン交換や有機物を挿入しそれらの層間距離を広げること（以下、有機化処理とすることがある）により、高速回転混合機での混合工程或いは溶融混合押出し機での溶融混合工程のせん断応力で、層状或いは鱗片状化合物を層剥離し易くすること、或いは熱溶融性フッ素樹脂を層状或いは鱗片状化合物の層間に挿入し易くすることが好ましい。

【0023】

有機化処理に用いられる有機物としては、有機オニウムイオンが好ましく、有機オニウムイオンとしては制限はないが、熱溶融性フッ素樹脂の融点より少なくとも10℃以上高い温度において熱分解しない有機オニウムイオンが好ましい。特に、熱溶融性フッ素樹脂の溶融成形温度における熱安定性の面から、ホスホニウムイオンが好ましく、例えば、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラヘキシルホスホニウムイオン、ジヘキサデシルジメチルホスホニウムイオン、ジオクチルジメチルホスホニウムイオン、セチルトリメチルホスホニウムイオン、セチルトリエチルホスホニウムイオン、セチルジメチルエチルホスホニウムイオン、トリブチルホスホニウムイオン、トリヘキシルホスホニウムイオン、ジオクチルホスホニウムイオン、ヘキサデシルホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0024】

上記層状或いは鱗片状化合物の混合比率は、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物の重量あたり、1～40重量%であることが好ましい。より好ましくは3～35重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。層状或いは鱗片状化合物が1重量%未満である場合には、熱伝導度或いはガス・薬液バリアー性の向上が認められなくなるため好ましくない。また40重量%を超える場合には、成形性や柔軟性に問題が生じるため好ましくない。熱溶融性フッ素樹脂微粉の混合比率は、層状或いは鱗片状化合物の上記混合比率に対応して、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物の重量あたり、好ましくは60～99重量%、より好ましくは65～97重量%、さらに好ましくは70～95重量%である。

【0025】

また、上記有機化処理された層状或いは鱗片状化合物と熱溶融性フッ素樹脂微粉との親和性を向上させ、溶融混合押出し機での溶融混合工程で熱溶融性フッ素樹脂微粉の有機化処理された層状或いは鱗片状化合物の層間への挿入を促進しその層間距離を広げ層剥離を促進させ、熱溶融性フッ素樹脂と層状或いは鱗片状化合物とをより均一に分散させるために、熱溶融性フッ素樹脂微粉が官能基含有熱溶融性フッ素樹脂を含有すること、すなわち、熱溶融性フッ素樹脂微粉の使用量の一部を官能基含有熱溶融性フッ素樹脂で置換することが好ましい。

【0026】

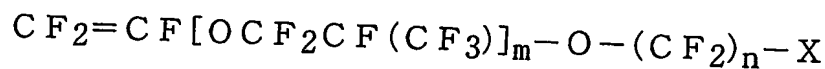
そのような官能基含有熱溶融性フッ素樹脂としては、カルボン酸基又はその誘導基、水酸基、ニトリル基、シアナト基、カルバモイルオキシ基、ホスホノオキシ基、ハロホスホノオキシ基、スルホン酸基又はその誘導基及びスルホハライド基から選ばれる官能基、例えば、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ などの官能基を含有する熱溶融性フッ素樹脂が好ましい。

【0027】

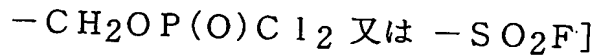
このような官能基含有熱溶融性フッ素樹脂は、乳化重合により熱溶融性フッ素樹脂を得た後、これら官能基を付加又は置換するか、或いは熱溶融性フッ素樹脂の重合時に前記官能基を含有するフッ素含有モノマーを共重合させることにより得ることができるが、本発明においては、熱溶融性フッ素樹脂の重合時に前記官能基を含有するフッ素含有モノマーを共重合させることが好ましい。

【0028】

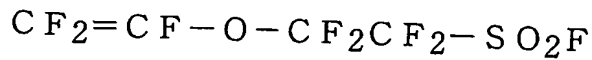
共重合に適した前記官能基を含有するフッ素含有モノマーとしては、例えば、式、



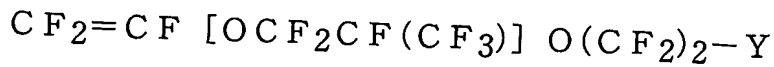
[式中、 m は0～3、 n は0～4、 X は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、



で示される官能基含有フッ素化ビニルエーテル化合物が挙げられ、好ましくは、式、

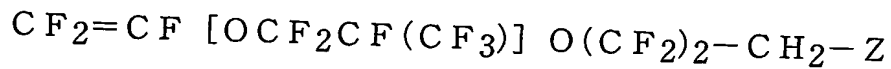


或いは、式、



(式中、Yは $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{COOCH}_3$)

或いは、式、



(式中、Zは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 OCN 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、

$-\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 又は $-\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2$)

などで表わされるものが挙げられる。

【0029】

このような官能基を含有するフッ素含有モノマーは、官能基含有フッ素樹脂中に、0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%共重合されていることが好ましい。共重合する官能基を含有するフッ素含有モノマーが0.5重量%未満の場合には、上記有機化処理された層状或いは鱗片状化合物と熱溶融性フッ素樹脂との親和性を向上させ、溶融混合押出し機での溶融混合工程で熱溶融性フッ素樹脂の有機化処理された層状或いは鱗片状化合物の層間への挿入を促進しその層間距離を広げ層剥離を促進させ、熱溶融性フッ素樹脂と層状或いは鱗片状化合物とをより均一に分散させる効果が少ないため好ましくない。また、共重合する官能基を含有するフッ素含有モノマーが10重量%を越える場合には、官能基含有フッ素樹脂同士の強い相互作用で架橋反応に類似した反応が起こり、粘度が急に増加し溶融成形が困難になるため、及び官能基含有フッ素樹脂の耐熱性が悪くなるため好ましくない。

【0030】

官能基含有熱溶融性フッ素樹脂の粘度或いは分子量は、特に制限はないが、熱溶融性フッ素樹脂の粘度或いは分子量を越えないことが好ましく、熱溶融性フッ素樹脂の粘度或いは分子量と同一であることがより好ましい。

【0031】

熱溶融性フッ素樹脂微粉に対する官能基含有熱溶融性フッ素樹脂の相対的使用量は、官能基の種類や官能基を有するフッ素含有モノマーの含有量によっても若干異なるが、通常は熱溶融性フッ素樹脂微粉 99.9～70 重量%に対して 0.1～30 重量%、好ましくは熱溶融性フッ素樹脂微粉 99～85 重量%に対して 1～15 重量%である。また、官能基含有熱溶融性フッ素樹脂は、高速回転混合機で熱溶融性フッ素樹脂微粉と混合されるのが好ましい。

【0032】

本発明においては、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の熱溶融性フッ素樹脂微粉と平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の層状或いは鱗片状化合物とを予め粉碎・混合し、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂微粉中に予め均一に分散させた熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得た後、得られた該粉末混合組成物を溶融混合押出し機を用いて溶融混合することにより、せん断応力で層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中に更に均一に分散・層剥離させることが好ましい。

【0033】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の熱溶融性フッ素樹脂微粉と平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の層状或いは鱗片状化合物とを予め粉碎・混合し、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂微粉中に予め均一に分散させるための方法は、例えば、先に本出願人が出願した特開 2002-284883 及び特願 2001-200488 に提案されている。これらの方法に従い、回転数 1500rpm 以上或いは周速度 35m/秒 以上、好ましくは回転数 $3000\sim 20000\text{rpm}$ 或いは周速度 $70\sim 115\text{m/秒}$ の高速で回転するブレード或いはカッターナイフを有する高速回転混合機によって、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の熱溶融性フッ素樹脂微粉と平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の層状或いは鱗片状化合物とを粉碎・混合し、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂微粉中に予め均一に分散させることが好ましい。

【0034】

このような高速回転混合機としては、例えば愛工舎製作所製「カッターミキサー」、或いは日本アイリッヒ社製「アイリッヒ・インテンシブ・ミキサー」などが挙げられる。一方、フッ素樹脂ペレットと充填材などを混合する際に通常用い

られるドライ・ブレンダー、或いは粉末を混合する際に通常用いられるヘンシェルミキサーは、その混合能力が劣り、層状或いは鱗片状化合物が均一に分散しないため好ましくない。

【0035】

本発明においては、高速回転混合機での混合に際し、静電気による熱溶融性フッ素樹脂微粉の高速回転混合機内壁への付着を防止するため、帯電防止剤、例えばカーボンブラックなどを添加することができる。また、目的に応じて任意に他の添加剤を配合することもできる。

【0036】

本発明の予め粉碎・混合された熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物からなる熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物は、溶融混合押出し機のホッパーでの食い込みをよくするため、コンパクターで固めたのちに溶融押出し混合機で溶融混合されても良い。

【0037】

本発明の溶融混合工程に用いられる溶融混合押出し機としては、使用する熱溶融性フッ素樹脂の種類や溶融粘度にもよるが、より効果的に層状或いは鱗片状化合物を層剥離させ熱溶融性フッ素樹脂中に分散させるために、2軸押出し機を用いることが、せん断力の面から好ましい。また、2軸押出し機による溶融混合温度は、有機化処理した層状或いは鱗片状化合物の分解を避けるために、360℃を超えない温度が好ましい。

【0038】

本発明では、平均粒径10 μm 以下の熱溶融性フッ素樹脂微粉と平均粒径10 μm 以下の層状或いは鱗片状化合物とを予め高速回転混合機で粉碎・混合した後、溶融混合押出し機で溶融混合する点で、平均粒径数百 μm の溶剤造粒した熱溶融性フッ素樹脂粉末或いは平均粒径数千 μm の熱溶融性フッ素樹脂ペレットと充填剤とを溶融混合押出し機で溶融混合する通常の混合工程とは異なる。

【0039】

本発明のフッ素樹脂複合体組成物から最終的に成形される成形品の種類は、特に限定されることはなく、例えば、チューブ類、シート類、棒類、繊維類、パッ

キング類、ライニング類など、熱伝導度、ガス・薬液バリアー性、より高い熱変形温度等を必要とする成形品が対象となる。

【0040】

【実施例】

以下に、実施例、比較例及び参考例によって本発明を具体的に説明する。なお、テトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）としてはテトラフルオロエチレン・パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）共重合体を使用し、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度は下記の方法により測定した。

（a） 窒素ガス透過度

熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を 350℃ で溶融圧縮成形することによって作成された厚み約 0.3 mm、直径 130 mm のフィルムについて、柴田化学工業製ガス透過度測定装置（S-69 型 160 ml）を使用して、温度 23℃ で測定した。測定値は $10^{-11} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ で示した。

（b） 熱伝導度

熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を 350℃ で溶融圧縮成形したビレット（径：35 mm、高さ：40 mm）から旋盤で切削した直径 30 mm、高さ 7 mm の試料について、京都電子工業製ホットデスク法熱物性測定装置（TPA-501 型）を使用して、試料押圧トルク 70 cN・m、温度 23℃ で測定した。尚、熱伝導度測定は、グラファイト入り熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物についてのみに行った。

【0041】

実施例 1

乳化重合により得られた 30 重量% PFA 水性分散液（融点 307℃、MFR = 1.9 g/10 分）60 kg を、ダウンフロータイプのプロペラ型 6 枚羽根付き攪拌シャフトと排水手段を有する攪拌槽（100 L）に入れ、300 rpm で攪拌しながら 60% 硝酸 500 g を加えた。さらに 300 rpm で 10 分間攪拌し、水性分散液が凝集した後、450 rpm で 20 分間攪拌することにより PF

A凝集粒子を水性重合媒体上に浮上、浮揚させ、水性重合媒体と分離した。その後水性重合媒体を攪拌槽から排出し、次いで攪拌槽に水を入れてPFA凝集粒子を水洗した後、PFA凝集粒子を160℃で24時間乾燥させ、PFA微粉を得た。得られたPFA微粉の平均粒径は3 μ mであった。

【0042】

このPFA微粉85重量%と、人工グラファイト（TIMCAL社製、TIMREX KS4、平均粒径2・4 μ m）15重量%とを高速回転混合機（カッターミキサー、愛工舎製作所製、AC-200S）に投入し、3600rpm（周速度75.3m/s）で20分間混合して粉末混合組成物を得た。得られた粉末混合組成物を熔融混合2軸押出し機（東洋精機製作所製、ラボプラストミル30C150）で350℃、50rpmで熔融混合し、熱溶解性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0043】

実施例2

PFA微粉を80重量%及び人工グラファイトを20重量%用いた以外は、実施例1と同様にして熱溶解性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0044】

実施例3～5

PFA微粉を90、85又は80重量%用い、人工グラファイトの代わりに高純度天然グラファイト（株式会社 エスイーシー製、SNO-3、平均粒径3 μ m）を10、15又は20重量%用いた以外は、実施例1と同様にして熱溶解性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0045】

実施例6

層状粘土化合物としてNa-モンモリロナイト（クニミネ工業製、クニピアF）を用い、これにアルコールを加え攪拌し懸濁分散液を得た。次に、イソプロピ

ルアルコールに溶解したヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミドを加え、生じた沈殿物を濾過洗浄して乾燥を行うことによりホスホニウムイオンで有機化処理した層状粘土化合物を得た。

【0046】

得られた層状粘土化合物10重量%と、実施例1と同様にして得られたPFA微粉90重量%とを高速回転混合機（カッターミキサー、愛工舎製作所製、AC-200S）に投入し、3600rpm（周速度75.3m/s）で20分間混合して粉末混合組成物を得た。得られた粉末混合組成物を溶融混合2軸押出し機（東洋精機製作所製、ラボプラトミル30C150）で350℃、50rpmで溶融混合し、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

実施例7

ホスホニウムイオンで有機化処理した層状粘土化合物を15重量%用い、PFA微粉を85重量%用いた以外は、実施例6と同様にして熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

実施例8～9

層状粘土化合物であるNa-モンモリロナイトの代わりに鱗片状化合物である合成フッ素マイカ（コープケミカル製、ソマシフME-100、平均粒径4.6μm）を10又は15重量%用い、PFA微粉を90又は85重量%用いた以外は、実施例6と同様にして合成フッ素マイカの有機化処理を行い熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0049】

実施例10

実施例1と同様にして得られたPFA微粉80重量%、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）と $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OC}$

$\text{F}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ との3元共重合体である官能基含有PFA (PPVE含量3.7重量%、上記水酸基含量モノマー含量1.0重量%、メルトフローレート15 g/10分) 10重量%、及び実施例9と同様にして得られたホスホニウムイオンで有機化処理した合成フッ素マイカ10重量%を、高速回転混合機(カッターミキサー、愛工舎製作所製、AC-200S)に投入し、3600 rpm (周速度75.3 m/s) で20分間混合して熱溶融性フッ素樹脂粉末組成物を得た。得られた粉末組成物を溶融混合2軸押出し機(東洋精機製作所、ラボプラトミル30C150)で350℃、50 rpmで溶融混合し、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得た。得られた複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0050】

比較例1

実施例1と同様にして得られたPFA微粉のみからなる熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0051】

比較例2

PFAペレット(テフロン PFA 350Jペレット;三井・デュポンフロロケミカル株式会社製) 85重量%及び人工グラファイト(TIMCAL社製、TIMREX KS4、平均粒径 $2.4\mu\text{m}$) 15重量%を、溶融混合2軸押出し機(東洋精機製作所、ラボプラトミル30C150)で350℃、50 rpmで溶融混合した。得られた混合物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0052】

比較例3

人工グラファイトの代わりに、実施例7と同様にして得られた有機化処理したNa-モンモリロナイトを15重量%を用いた以外は、比較例2と同様にして混合物を得た。得られた混合物の窒素ガス透過度及び熱伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0053】

参考例 1

ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミドの代わりにジメチルジステアリルアンモニウムクロライドで有機化処理したモンモリロナイト（クニミネ工業製、クニピアD）を使用した以外は、実施例7と同様にして熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得た。得られた粉末混合組成物を溶融混合2軸押出し機（東洋精機製作所、ラボプラトミル30C150）で350℃、50rpmで溶融混合した。しかし、ジメチルジステアリルアンモニウムクロライドで有機化処理したモンモリロナイトの分解によって白煙が発生し、発泡現象により安定した溶融混合ができなかった。そのため、熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得ることができず、窒素ガス透過度及び熱伝導度の測定は不可能であった。

【0054】

実施例及び比較例から明らかなように、本発明の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物は、熱溶融性フッ素樹脂微粉単独の場合（比較例1）より熱伝導度が高いことがわかる。また、本発明の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物は、PFAペレットを用いた混合物（比較例2）よりも熱伝導度が高いことがわかる。さらに、本発明の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物は、比較例よりも窒素ガス透過度が低いことがわかる。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とを、予め高速回転混合機で混合して層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂微粉中に均一に分散させた後、溶融混合押出し機で溶融混合し、せん断応力により層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中に更に分散・層剥離させる結果として、熱伝導度、ガス・薬液バリアー性等に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物を得ることができる。

【0056】

また、本発明において、熱溶融性フッ素樹脂微粉の一部を官能基含有熱溶融性フッ素樹脂で置換した場合には、有機化処理した層状或いは鱗片状化合物と熱溶融性フッ素樹脂との親和性が向上され、溶融混合押出し機による溶融混合工程で

、熱溶融性フッ素樹脂の層状或いは鱗片状化合物の層間への挿入及び層状或いは鱗片状化合物の層剥離が促進されるため、層状或いは鱗片状化合物を熱溶融性フッ素樹脂中により均一に分散させることができ、結果として、熱伝導度、ガス・薬液バリアー性等を更に改善することができる。

【0057】

従って、本発明の熱溶融性フッ素樹脂複合体組成物は、耐薬品性及び高熱伝導度が要求される酸、アルカリ槽などでの熱交換チューブ、あるいは半導体製造工程や各種の化学プロセスにおいて、薬液の移送設備や貯蔵容器などのための成形材料として、あるいは配管やタンクなどのライニング材料として、有用である。

【0058】

【表1】

	PFA (重量%)			層状或いは鱗片状化合物 (重量%)					窒素透過度	熱伝導度 (W/m. K)
	微粉	ペレット	官能基含有	人工グラファイト	天然グラファイト	モンモリロナイト	合成ナノ素子	有機化処理		
実施例 1	85	-	-	15	-	-	-	-	6.4	0.65
実施例 2	80	-	-	20	-	-	-	-	5.8	0.97
実施例 3	90	-	-	-	10	-	-	-	7.3	0.56
実施例 4	85	-	-	-	15	-	-	-	6.2	0.7
実施例 5	80	-	-	-	20	-	-	-	5.5	1.1
実施例 6	90	-	-	-	-	10	-	ホスホニウム	6.0	-
実施例 7	85	-	-	-	-	15	-	ホスホニウム	5.2	-
実施例 8	90	-	-	-	-	-	10	ホスホニウム	6.1	-
実施例 9	85	-	-	-	-	-	15	ホスホニウム	5.0	-
実施例 10	80	-	10	-	-	-	10	ホスホニウム	4.2	-
比較例 1	100	-	-	-	-	-	-	-	12.1	0.2
比較例 2	-	85	-	15	-	-	-	-	8.6	0.47
比較例 3	-	85	-	-	-	15	-	ホスホニウム	8.0	-
参考例 1	85	-	-	-	-	15	-	アミン	測定不可能	-

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱伝導度及びガス・薬液バリアー性に優れた熱溶融性フッ素樹脂複合
体組成物を提供する。

【解決手段】 熱溶融性フッ素樹脂微粉と層状或いは鱗片状化合物とを混合して
熱溶融性フッ素樹脂粉末混合組成物を得る工程（I）と、得られた該粉末混合組
成物を溶融混合押出し機を用いて溶融混合することにより、層状或いは鱗片状化
合物を熱溶融性フッ素樹脂中にせん断応力で更に均一に分散・層剥離させる工程
（II）により得られるものである、ことを特徴とする熱溶融性フッ素樹脂複合
体組成物が提供される。

【選択図】 なし

特願 2003-040853

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000174851]

1. 変更年月日

1995年 5月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号

氏 名

三井・デュポンフロロケミカル株式会社